

12.05.00

EKV

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 03 JUL 2000

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

09/762145

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年 6月30日

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第185184号

出 願 人
Applicant (s):

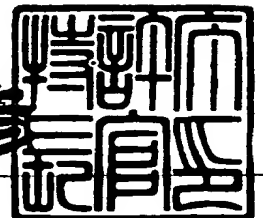
帝人株式会社

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 6月16日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3045115

【書類名】 特許願

【整理番号】 P32626

【提出日】 平成11年 6月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08J 5/18

【発明の名称】 白色ポリエステルフィルム

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社
相模原研究センター内

【氏名】 吉田 哲男

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社
相模原研究センター内

【氏名】 西郷 孝

【特許出願人】

【識別番号】 000003001

【氏名又は名称】 帝人株式会社

【代表者】 安居 祥策

【代理人】

【識別番号】 100077263

【弁理士】

【氏名又は名称】 前田 純博

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010250

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

特平 1 1 - 1 8 5 1 8

【包括委任状番号】 9701951

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 白色ポリエステルフィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリエステルフィルムの少なくとも片面にコポリエステル、ポリアルキレンオキサイドおよび微粒子を主成分とする塗膜を積層したフィルムであって、該ポリエステルフィルムが、平均粒径 0.1～0.2 μm の酸化チタンを 5～20 重量%、および平均粒径 0.01～5.0 μm の酸化チタン以外の不活性粒子を 0.01～0.5 重量%含有し、平均光沢度が 80.5～95%であり、かつ静摩擦係数が 0.30～0.50であることを特徴とする白色ポリエステルフィルム。

【請求項 2】 ポリエステルフィルムの中心線平均粗さ (Ra) が 30～55 nmである請求項 1 に記載の白色ポリエステルフィルム。

【請求項 3】 ポリエステルフィルムの分子配向係数 (MOR) が 1.1～4.0である請求項 1 または 2 に記載の白色ポリエステルフィルム。

【請求項 4】 インクジェットプリンター用受像紙に用いる請求項 1、2 または 3 のいずれかに記載の白色ポリエステルフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は白色ポリエステルフィルムに関し、さらに詳しくはインクジェットプリンター等の水性インク受像層に対する接着性に優れ、かつ光沢性、隠蔽性、搬送性に優れた、受像紙に有用な白色ポリエステルフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリエチレンテレフタレートフィルムに代表されるポリエステルフィルムは、受像紙用フィルムのベースフィルムとして従来より広く使用されている。近年、カラープリンターの需要に伴い、インクジェット印字方式が発展してきた。その印画紙等の基材としての需要が増大してくるにつれて、高光沢の白色フィルムの需要が高まってきている。一方、ポリエステルに酸化チタンや炭酸カルシウムな

どの白色無機物を多量に添加して白色ポリエステルフィルムを得ることはよく知られている。また、ポリエステルにポリプロピレンなどのポリオレフィンを添加して低密度白色ポリエステルフィルムを得ることもよく知られている。ところが、ポリオレフィン添加フィルムではオレフィンが露出するために印刷性の悪さやロール汚れに起因する生産性の低さ、また、光沢が低い問題が発生する。それらを防止するために積層構成にする方法（特開平 7-157581 号公報、特開平 2-26739 号公報など）が提案されたが、オレフィンを添加した系では白色フィルムを折った時等に折れじわが顕著に目立ち見苦しいものとなる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、高い光沢を有し、隠蔽性、搬送性に優れ、かつ折れじわ等の発生しない、インクジェットプリンター用受像紙に有用な白色ポリエステルフィルムを提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、インクジェットプリンター用受像紙として使用した場合、上記問題のない白色フィルムを開発すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、ポリエステルフィルムの少なくとも片面にコポリエステル、ポリアルキレンオキサイドおよび微粒子を主成分とする塗膜を積層したフィルムであって、該ポリエステルフィルムが、平均粒径 $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の酸化チタンを $5 \sim 20$ 重量%、および平均粒径 $0.01 \sim 5.0 \mu\text{m}$ の酸化チタン以外の不活性粒子を $0.01 \sim 0.5$ 重量%含有し、平均光沢度が $80.5 \sim 95\%$ であり、かつ静摩擦係数が $0.30 \sim 0.50$ であることを特徴とする白色ポリエステルフィルムである。

【0005】

<ポリエステル>

本発明のポリエステルフィルムを構成するポリエステルとしては、ジオールとジカルボン酸とから縮重合によって得られるポリエステルであり、ジカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン

酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸等に代表されるものであり、またジオールとは、例えばエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,6-ヘキサジオール等で代表されるものである。特にポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートが好ましい。また、これらポリエステルはホモポリマーであっても、共重合ポリマーであっても良く、共重合成分としては、例えばジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリアルキレングリコールなどのジオール成分、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸などのジカルボン酸成分があげられる。

【0006】

＜酸化チタンおよび不活性粒子＞

本発明においては、ポリエステルフィルムに、酸化チタンおよび酸化チタン以外の不活性粒子を含有させる。酸化チタンは、平均粒径が $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ であり、添加量は5～20重量%の範囲であることが必要である。平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 未満のものは分散性が極端に悪くなり、粒子の凝集が起こり生産工程上のトラブルが発生したり、フィルムに粗大突起を形成し光沢の劣ったフィルムになる可能性がある。一方、 $0.2 \mu\text{m}$ を超えるとフィルムの表面が粗くなり光沢が低下する。また、添加量が5重量%未満であると隠蔽性に劣るフィルムとなり良好な製品が得られない。一方、20重量%を超えるとフィルムの延伸性が低下し、生産効率が著しく悪くなる。

【0007】

また、酸化チタン以外の不活性粒子は、平均粒径が $0.01 \sim 5.0 \mu\text{m}$ であり、添加量は $0.01 \sim 0.5$ 重量%の範囲であることが必要である。かかる不活性粒子は無機粒子、有機粒子の如何を問わない。無機粒子としては、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等が例示でき、有機粒子としてはシリコーン粒子等が例示できる。これらの中、シリカ粒子が好ましい。平均粒径が $0.01 \mu\text{m}$ 未満の場合は搬送性をさらに向上させることができず、 $5.0 \mu\text{m}$ を超えるものは光沢度の低下をもたらす。

【 0 0 0 8 】

なお、酸化チタン、酸化チタン以外の不活性粒子のいずれの粒子も、分散性を向上させるためにステアリン酸等の脂肪酸およびその誘導体等を用いて処理し、分散性を改良することが好ましく、特に酸化チタンに該処理を施し分散性を改良することはフィルムの光沢度が向上するので好ましい。また、酸化チタンや他の不活性粒子をポリエステルへ添加含有させる前に、精製プロセスを用いて、粒径調整、粗大粒子除去を行うことが好ましい。精製プロセスの工業的手段としては、粉碎手段で例えばジェットミル、ボールミル等が挙げられ、また分級手段では例えば乾式もしくは湿式遠心分離機等が挙げられる。なお、これらの手段は2種以上を組み合わせ、段階的に精製しても良いのはもちろんである。また、粒子をポリエステルに含有させる方法としては各種の方法を用いることができる。その代表的な方法として、下記のような方法を挙げることができる。

【 0 0 0 9 】

(ア) ポリエステル合成時のエステル交換反応もしくはエステル化反応終了前に添加、もしくは重縮合反応開始前に添加する方法。

(イ) ポリエステルに添加し、溶融混練する方法。

(ウ) 上記(ア)、(イ)の方法において酸化チタンや他の不活性粒子を多量添加したマスターペレットを製造し、これらを添加剤を含有しないポリエステルと混練し、所定量の添加物を含有させる方法。なお、前記(ア)のポリエステル合成時に添加する方法を用いる場合には、酸化チタンや他の不活性粒子をグリコールに分散したスラリーとして、反応系に添加することが好ましい。

【 0 0 1 0 】

酸化チタンおよび他の不活性粒子の添加量や他の不活性粒子の種類は上記範囲の中で、フィルムの平均光沢度が80.5～95.0%、かつ静摩擦係数が0.30～0.50となる添加量および種類を選択することが必要である。フィルムの平均光沢度は80.5%未満であってもある程度の光沢感は得られるが、本発明の目的である高光沢なフィルムとしては不十分である。一方、95.0%を超えると光沢度においては十分満足できるものではあるが、フィルム表面が平坦になりすぎ、搬送性に劣るフィルムとなる。また、静摩擦係数が0.30未満であ

るとフィルムの光沢度が低下し、0.50を超えると搬送性に劣る。

【0011】

また、フィルムの中心線平均粗さ(Ra)が30~55nmであることが好ましい。Raが30nm未満だとフィルムの搬送性が悪くなり、一方、55nmを超えるとフィルムの光沢が低下する。

【0012】

<塗布層>

本発明においては、ポリエステルフィルムに(A)コポリエステル、(B)ポリアルキレンオキサイドおよび(C)微粒子を主成分とする塗膜を少なくとも片面に形成する。

【0013】

この塗膜を形成する成分の(A)コポリエステルとしては、分子内の全ジカルボン酸成分に対し、スルホン酸塩基を有するジカルボン酸成分の割合が1~16モル%である共重合ポリエステルである。かかるコポリエステルは、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、フェニルインダンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、5-スルホイソフタル酸、トリメット酸、ジメチロールプロピオン酸等のカルボン酸成分、および5-Naスルホイソフタル酸、5-Kスルホイソフタル酸、5-Kスルホテレフタル酸等のスルホン酸塩基を有するジカルボン酸成分と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物等のヒドロキシ化合物成分等とから構成されるポリエステルであって、水溶液、水分散液または乳化液として使用される。上記塗膜を形成する成分として用いる(B)ポリアルキレンオキサイドとしては、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリエチレン・プロピレンオキサイド等を好ましく挙げることができる。さらに上記塗膜を形成する成分として用いる(C)微粒子としては、有機または無機の微粒子であって、具体的に炭酸カルシウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、カオリン、酸化ケイ素、酸

化亜鉛、架橋アクリル樹脂粒子、架橋ポリスチレン樹脂粒子、メラミン樹脂粒子、架橋シリコン樹脂粒子等が例示される。該微粒子の平均粒径は20～80 nmの範囲が好ましく、20 nm未満ではフィルムがブロッキングし易く、一方80 nmを超えると削れ性が低下する。さらに、本発明においては塗膜を形成する成分として、上記成分以外にメラミン樹脂等の他の樹脂、帯電防止剤、着色剤、界面活性剤、紫外線吸収剤等を使用することができる。

【0014】

本発明においては、ポリエステルフィルムの少なくとも片面に前記成分からなる塗膜を積層するが、例えば延伸可能なポリエステルフィルムに塗膜を形成する成分を含む水溶液を塗布した後、乾燥、延伸し必要に応じて熱処理することにより積層することができる。この水溶液の固形分濃度は、通常30重量%以下であり、10重量%以下がさらに好ましい。上記延伸可能なポリエステルフィルムとは、未延伸ポリエステルフィルム、一軸延伸ポリエステルフィルムまたは二軸延伸ポリエステルフィルムである。これらの中、フィルムの押出し方向（縦方向）に一軸延伸した縦延伸ポリエステルフィルムが特に好ましい。また、ポリエステルフィルムに水溶液を塗布する場合、通常の塗工工程、すなわち二軸延伸熱固定したポリエステルフィルムに該フィルムの製造工程と切り離れた工程で行うと埃、ちり等を巻き込み易く好ましくない。かかる観点よりクリーンな雰囲気での塗布、すなわちフィルムの製造工程での塗布が好ましい。そして、この塗布によれば、塗膜のポリエステルフィルムへの密着性がさらに向上する。塗布方法としては、公知の任意の塗布方法が適用できる。例えばロールコート法、グラビアコート法、ロールブラッシュ法、スプレーコート法、エアナイフコート法、含浸法およびカーテンコート法などを単独または組み合わせて用いることができる。塗布量は走行しているフィルム1 m²当たり0.5～20 g、さらに1～10 gが好ましい。水性液は水分散液または乳化液として用いるのが好ましい。

【0015】

＜製膜＞

本発明のポリエステルフィルムは、テンター法、インフレーション法等の従来より知られている製膜方法を用いて製造することができる。さらに、テンター法

としては、逐次二軸延伸法、同時二軸延伸法が挙げられる。具体的に逐次二軸延伸法について以下に詳述する。まず、ポリエステルを乾燥後、融点以上の温度で溶融してスリット状のダイから冷却されたドラムの上に押出し急冷して未延伸シートを製造する。これをロール加熱、赤外線加熱等で加熱し、縦方向に延伸して縦延伸フィルムを得る。縦延伸は2個以上のロールの周速差を利用して行うのが好ましい。縦延伸温度はポリエステルのガラス転移点 (T_g) より高い温度、さらには T_g より $20 \sim 40^\circ\text{C}$ 高い温度とするのが好ましい。延伸倍率は、この用途の要求特性にもよるが、2.5倍以上4.0倍以下とするのが好ましい。さらに2.8倍以上3.9倍以下とするのが好ましい。2.5倍未満とするとフィルムの厚み斑が悪くなり良好なフィルムが得られず、4.0倍を超えると製膜中に破断が発生し易くなる問題がある。縦延伸フィルムは、続いて、横延伸、熱固定、必要により熱弛緩の処理を順次施して二軸配向フィルムとするが、これらの処理はフィルムを走行させながらオンラインで行う。横延伸はポリエステルのガラス転移点 (T_g) より 20°C 高い温度から始める。そしてポリエステルの融点 (T_m) より $(120 \sim 30)^\circ\text{C}$ 低い温度まで昇温しながら行う。この延伸開始温度は $(T_g + 40)^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましい。また延伸最高温度は T_m より $(100 \sim 40)^\circ\text{C}$ 低い温度であることが好ましい。横延伸過程での昇温は連続的でも段階的(逐次的)でもよい。通常逐次的に昇温する。例えばステンターの横延伸ゾーンをフィルム走行方向に沿って複数に分け、各ゾーンごとに所定温度の加熱媒体を流すことで昇温する。横延伸開始温度が低すぎるとフィルムの破れが起こり好ましくない。また延伸最高温度が $(T_m - 120)^\circ\text{C}$ より低いとフィルムの熱収縮が大きくなり、また幅方向の物性の均一性が低下し好ましくない。一方延伸最高温度が $(T_m - 30)^\circ\text{C}$ より高いとフィルムが柔らかくなり外乱等によってフィルムの破れが起こり好ましくない。横延伸倍率は、2.5倍以上4.0倍以下とするのが好ましい。さらに好ましくは、2.8倍以上3.9倍以下とするのが好ましい。2.5倍未満とするとフィルムの厚み斑が悪くなり良好なフィルムが得られず、4.0倍を超えると製膜中に破断が発生し易くなり問題がある。

【0016】

本発明においては、平均光沢度の高いフィルムを提供することを課題とするが、平均光沢度は、前述の酸化チタンおよび他の不活性粒子の添加量や他の不活性粒子の種類に加え、フィルムの分子配向にも依存する。具体的には分子配向係数（MOR）が1.1～4.0の範囲を満足することが好ましい。分子配向係数（MOR）を上記範囲とするには、前述の延伸条件、特に縦横の延伸倍率を選択することにより得ることができる。配向と平均光沢度との関係は明らかではないが、高配向にすることによってフィルムに添加されている滑剤の突起形成が抑制され、その効果でフィルム表面の表面粗さが低下し、その結果として基材フィルムの平均光沢度が高くなると推定される。従って、MORが1.1未満であるフィルムは、低配向が原因で平均光沢度が下がり、またフィルムの厚み斑も悪く製品として好ましくない。一方MORが4.0を超えると、高配向フィルムとなるので製膜安定性が悪く生産性が劣る。

【0017】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳述するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、各特性値は以下の方法で測定した。

【0018】

1. 静摩擦係数

ASTM D1894-63に準じ、東洋テスター社製のスリッパリー測定器を使用し、フィルムとフィルムとの静摩擦係数を測定した。但し、スレッド板はガラス板とし、荷重は1kgとした。

【0019】

2. 平均光沢度

JIS-Z8741(2)に準拠して60°の光沢度を求めた。n=5の平均値を平均光沢度とした。

【0020】

3. 表面粗さ（Ra）

JIS-B0601に準じて求めた中心線平均粗さであり、フィルム表面粗さ

曲線からその中心線の方に測定長さ L の部分を抜き取り、この抜き取り部分の中心線を X 軸とし、縦倍率の方向を Y 軸として、粗さ曲線を $Y = f(x)$ で表したとき、下記式で与えられる値 ($R_a : nm$) をフィルム表面粗さとして定義する。本発明では、基準長を $2.5 mm$ として 5 個測定し、値の大きい方から 1 個を除いた 4 個の平均値として R_a を表す。

【0021】

【数 1】

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |f(x)| dx$$

【0022】

4. 分子配向係数 (MOR)

王子製紙 (株) 製分子配向計 MOA-2001A を用いて、配向槽周体のプロットを得、このプロットを基に算出した長軸/短軸の比を分子配向係数 (MOR) とした。

【0023】

5. 搬送性

エプソン製インクジェットプリンター PM-700C の給紙トレイにフィルム 100 枚を重ね、連続給紙モードにて実印刷を行い下記基準によって判別した。

○：供給および送り不良発生枚数が 2 枚以下。

△：供給および送り不良発生枚数が 3～5 枚。

×：供給および送り不良発生枚数が 5 枚を超える。

【0024】

6. 隠蔽性

フィルムの片面に黒の油性マーカーで幅 $5 mm$ 、長さ $5 cm$ の線を引き、反対側の面より観察した結果を下記基準に従い判別した。

○：黒線が全く見えない。

△：黒線がやや見える。

×：黒線がはっきりと見える。

【 0 0 2 5 】

〔実施例 1 ～ 5 および比較例 1 ～ 5〕

ポリエチレンテレフタレートに表 1 に記載のアナターゼ型酸化チタンおよび第 2 成分滑剤を添加し、280℃で溶融押出し、冷却固化して未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを表 1 に記載の延伸条件で縦方向および横方向の順に延伸し熱処理して100 μ mの厚みの白色フィルムを得た。なお、縦延伸の直後に、酸成分がテレフタル酸（60モル%）、イソフタル酸（37モル%）および5-Naスルホイソフタル酸（3モル%）、グリコール成分がエチレングリコール（40モル%）、ネオペンチルグリコール（40モル%）およびビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物（20モル%）よりなる共重合ポリエステル（ $T_g = 30^\circ\text{C}$ ）65重量%、分子量1000のポリエチレンオキサイド16重量%、平均粒径40 nmの架橋アクリル樹脂粒子10重量%ならびにポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル9重量%からなる組成の、固形分濃度4重量%の水溶液をロールコーターにて塗布した。このフィルムの特性を表 1 に示す。

【0026】

【表1】

	酸化チタン		滑剤(第2成分)			静摩擦係数	平均光沢度	Ra nm	縦延伸条件		横延伸条件		MOR	隠蔽性	搬送性
	粒径 μm	配合量 wt%	種類	粒径 μm	配合量 wt%				温度 ℃	倍率 倍	温度 ℃	倍率 倍			
実施例 1	0.15	10	シリカ	0.03	0.05	0.40	88	41	100	3.0	120	3.3	2.5	○	○
実施例 2	0.15	20	シリカ	0.03	0.05	0.35	82	44	100	3.0	120	3.3	2.5	○	○
実施例 3	0.15	10	シリカ	0.03	0.05	0.38	92	38	110	3.0	120	3.5	3.8	○	○
実施例 4	0.15	10	シリカ	0.03	0.05	0.44	83	44	110	3.0	120	3.1	1.2	○	○
実施例 5	0.15	5	シリカ	1.50	0.50	0.31	81	46	100	3.0	120	3.3	2.5	○	○
比較例 1	0.30	20	シリカ	0.03	0.05	0.38	60	68	100	3.0	120	3.3	2.5	○	○
比較例 2	0.15	10	なし	—	—	0.55	93	32	100	3.0	120	3.3	2.5	○	×
比較例 3	0.15	10	シリカ	5.50	0.01	0.29	63	66	100	3.0	120	3.3	2.5	○	○
比較例 4	0.15	3	シリカ	4.00	0.30	0.33	81	53	100	3.0	120	3.3	2.5	×	○
比較例 5	0.15	10	シリカ	0.03	0.05	0.40	78	48	110	3.0	120	3.0	1.0	○	○

【 0 0 2 7 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明によれば、高い光沢を有し、隠蔽性、搬送性に優れ、かつ折れじわ等の発生しないインクジェットプリンター用受像紙に有用な白色ポリエステルフィルムを得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い光沢を有し、隠蔽性、搬送性に優れ、かつ折れじわ等の発生しないインクジェットプリンター用受像紙に有用な白色ポリエステルフィルムを提供する。

【解決手段】 ポリエステルフィルムの少なくとも片面にコポリエステル、ポリアルキレンオキサイドおよび微粒子を主成分とする塗膜を積層したフィルムであって、該ポリエステルフィルムが、平均粒径 $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の酸化チタンを $5 \sim 20$ 重量%、および平均粒径 $0.01 \sim 5.0 \mu\text{m}$ の酸化チタン以外の不活性粒子を $0.01 \sim 0.5$ 重量%含有し、平均光沢度が $80.5 \sim 95\%$ であり、かつ静摩擦係数が $0.30 \sim 0.50$ であることを特徴とする白色ポリエステルフィルム。

【選択図】 なし。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003001]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
氏 名 帝人株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)